

2003-270765/27 A89 E12 G06 L03 (A13 E24) MITU 2001.03.27  
MITSUBISHI CHEM CORP \*JP 2002285146-A  
2001.03.27 2001-089896(+2001JP-089896) (2002.10.03) C09K 9/02,  
G01T 1/04, G03C 1/00, 1/73  
Photochromic composition for dosage meter, contains metal  
complex and photochromic compound, with preset weight ratio of  
metal complex to photochromic compound  
C2003-071434  
Addnl. Data: IRJE M (IRJE/)

#### NOVELTY

A photochromic composition contains a photochromic compound and a metal complex. The weight ratio of metal complex with respect to photochromic compound is 0.5-10 times.

#### DETAILED DESCRIPTION

An INDEPENDENT CLAIM is included for a dosage meter using the photochromic composition.

#### USE

For dosage meter (claimed).

A(12-L3) E(5-L2A, 5-P, 6-B1, 6-H, 7-B1, 7-H, 26-B, 31-N5B) G(4-A1) L(3-D1D)

#### ADVANTAGE

The photochromic composition has high radiation sensitivity and excellent vision sensitivity. The dosage meter using the composition, is inexpensive and simple.

#### DESCRIPTION OF DRAWING

The figure shows a chromaticity region of XYZ calorimeter system of the photochromic composition.

#### EXAMPLE

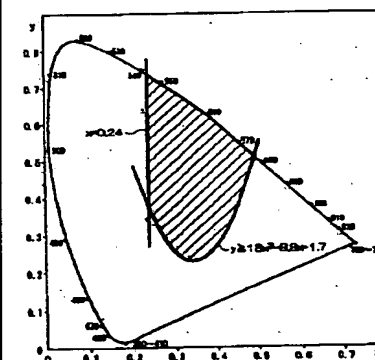
Photochromic diaryl ethene of formula (1) (in weight parts) (2), metal complexes of formula (2) (10) and polystyrene (82), were dissolved in toluene. The resulting composition was casted using a container with Teflon, vacuum dried and a film having thickness of 1 mm was obtained. The absorption spectrum change of the film was measured by irradiation of  $^{60}\text{Co}$ -c ray (cobalt) 1000Gy using an absorption spectrum measuring device. The variation of absorbance before and after irradiation of 600 nm wavelength, was 0.33. The chromaticity measurement of the polystyrene film containing 10

JP 2002285146-A+

weight% of metal complex was performed with reflected light. The measured chromaticity of the metal complex (obtained from spectral diagram in XYZ calorimeter system) was  $x=0.31$  and  $y=0.32$ .  
FORMULAE (1,2), PAGE 30

#### TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Properties: The chromaticity ( $x_1, y_1$ ) of polystyrene film having thickness of 1 mm and 10 weight% metal complex, is measured in X,Y,Z calorimeter system of reflected light of C light source. The measured chromaticity of the metal complex (from spectral diagram in XYZ calorimeter system) satisfy relations in  $x_1$  of 0.2-0.5 regions:  $y=13x^2-8.8x+1.7$ ,  $x=0.24$ . The photochromic compound is heat irreversible.



(32pp3311DwgNo.1/1)

JP 2002285146-A

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-285146

(P2002-285146A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02	B 2 G 0 8 8
G 0 1 T 1/04		G 0 1 T 1/04	2 H 1 2 3
G 0 3 C 1/00	5 3 1	G 0 3 C 1/00	5 3 1
1/73	5 0 3	1/73	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2001-89896(P2001-89896)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年3月15日  
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第79春季年会  
 2001年 講演予稿集▲I▼」に発表

(71) 出願人 591001514

入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見4丁目24番 25-706号

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見4丁目24番地25-706号

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

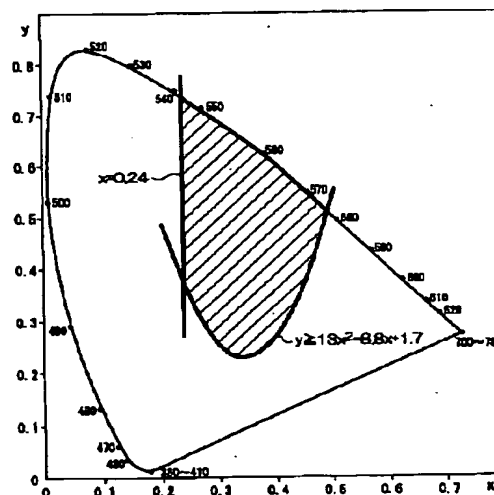
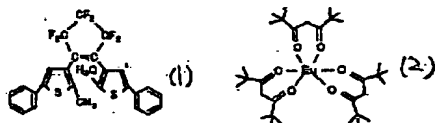
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック組成物及び線量計

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 安価で高感度な放射線カラー線量計を実現する。

【解決手段】 フォトクロミック化合物、例えば式1と金属錯体、例えば式2とを含むフォトクロミック組成物。組成物中の金属錯体の含有量はフォトクロミック化合物に対して0.5～10重量倍。このフォトクロミック化合物を用いた線量計。図は、好適なフォトクロミック組成物のXYZ表色系の色度領域を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトクロミック化合物と、金属錯体とを含むフォトクロミック組成物であって、該組成物中の金属錯体の含有量がフォトクロミック化合物に対して重量比で0.5～10倍であることを特徴とするフォトクロミック組成物。

【請求項2】 金属錯体を10重量%含有する、厚さ1mmのポリスチレンフィルムについて、C光源の反射光のXYZ表色系における色度( $x_1$ ,  $y_1$ )を測定した場合に、

測定された色度が0.2 <  $x_1$  < 0.5の領域で下記①～③の3式で囲まれた領域内にある金属錯体を用いることを特徴とする、請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

①:  $y = 13x^2 - 8.8x + 1.7$

②:  $x = 0.24$

③: XYZ表色系色度図におけるスペクトル軌跡

【請求項3】 フォトクロミック化合物が熱不可逆性であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のフォトクロミック組成物を用いた線量計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放射線に対する感度が高く、色変化が鮮明で放射線線量を簡便に測定できるカラー線量計に好適に使用されるフォトクロミック組成物と、このフォトクロミック組成物を用いた線量計に関する。

【0002】

【従来の技術】医療器具の放射線滅菌或いは放射線廃棄物の管理などにおいて、放射線線量が簡便に評価できるカラー線量計が使われている。従来のカラー線量計は、メチルイエローなどのpHインジケータを用い、放射線反応に伴う酸発生による変色などを利用したものである(山上他、Chem. Express 5, 809 (1990))。しかしながら、このようなpHインジケータを用いた従来のカラー線量計は、通常、大線量(5000グレイ(Gy)以上)でのみ使用可能で、線量の低い領域では変色せず、使用できないものが多い。また、一回しか使用することができず、繰り返し使用できない場合が多い。

【0003】一方、フォトクロミック分子は、光的作用により色の異なる2つの異性体を可逆的に生成する分子であり、調光レンズ、光メモリ、光スイッチなどへの応用をめざして研究開発が進められている。フォトクロミック分子は、光のみならず放射線照射によっても可逆的に変色する。この性質を利用して、熱不可逆性を有するフォトクロミック化合物を用いた線量計が特開平11-258348号公報に記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】フォトクロミック化合物を医療用や放射性廃棄物の線量計として用いる場合には、高感度化が必要不可欠である。しかし、特開平11-258348号公報に記載されるようなフォトクロミック化合物は有機物であることから、膜状態で使用する際、その膜厚が薄いと放射線の殆どが透過してしまうために、感度の向上が困難である。膜厚を厚くすることにより高感度化を図ることは可能ではあるが、この場合には高価となるため実用性に乏しい。

【0005】本発明は上記従来の問題点を解決し、安価で高感度な放射線カラー線量計を実現することができるフォトクロミック組成物と、このフォトクロミック組成物を用いた線量計を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のフォトクロミック組成物は、フォトクロミック化合物と、金属錯体とを含むフォトクロミック組成物であって、該組成物中の金属錯体の含有量がフォトクロミック化合物に対して重量比で0.5～10倍であることを特徴とする。

【0007】前述の如く、フォトクロミック化合物を膜状態とした場合、厚膜にすると高価となり、薄膜であると放射線が透過してしまう。

【0008】一方、放射線を透過させない材料として金属を用いることが効果的であることが知られている。しかし、金属はベース樹脂との相溶性に問題があることが予想される。また、金属をそのまま膜内に入れると、金属の持つ色によって放射線照射前後のフォトクロミック化合物の色の变化の視認性が阻害され、線量計としての役割を果たさなくなるおそれがある。

【0009】そこで、本発明者らは鋭意検討の結果、重元素である金属を効果的に膜内に導入する方法として、金属錯体を特定の比率で存在させることで、フォトクロミック化合物の色変化の視認性を阻害することなく、また成膜性に悪影響を及ぼすことなく、放射線の透過を防止して高感度化を図ることができることを見出し、本発明に到った。

【0010】本発明のフォトクロミック組成物において用いる金属錯体は、この金属錯体を10重量%含有する厚さ1mmのポリスチレンフィルムを作製し、このフィルムについてC光源の反射光のXYZ表色系における色度( $x_1$ ,  $y_1$ )を測定した場合に、測定された色度が0.2 <  $x_1$  < 0.5の領域で下記①～③の3式で囲まれた領域内にあるような金属錯体を用いることが好ましい。

【0011】①:  $y = 13x^2 - 8.8x + 1.7$

②:  $x = 0.24$

③: XYZ表色系色度図におけるスペクトル軌跡

この①～③の3式で囲まれた領域の概略図を図1に示す。

【0012】また、本発明で用いるフォトクロミック化合物は熱不可逆性であることが好ましい。ここで「熱不可逆性」とは、放射線曝露により生じた異性体の30℃における半減期が240時間以上、より好ましくは40℃で240時間以上であることを意味する。

【0013】本発明の線量計は、このような本発明のフォトクロミック組成物を用いたものであり、放射線感度が高く、また視覚感度にも優れ、かつ安価に提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明のフォトクロミック化合物及び線量計の実施の形態を詳細に説明する。

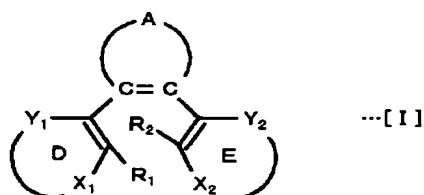
【0015】本発明で用いるフォトクロミック化合物と

しては、スピロピラン化合物、スピロナフトオキサジン化合物、フルギド化合物、ジアリールエテン化合物が挙げられるが、フォトクロミック化合物は熱不可逆性であることが好ましい。放射線照射後に生成する異性体が熱に不安定であると、放射線照射後の着色状態が室温においても保たれないため、線量計として不具合が生じる。

【0016】熱不可逆フォトクロミック化合物のなかでも特にジアリールエテン化合物が好ましく、具体的には下記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物が挙げられる。

【0017】

【化1】

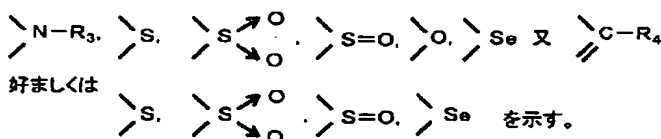


上記一般式中、環A、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、環D、環Eは次の通りである。

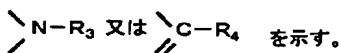
環A:炭素水素環又は複素環

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>:各々、独立に、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルコキシ基を示す。

X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>:各々、独立に、



Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>:各々、独立に、



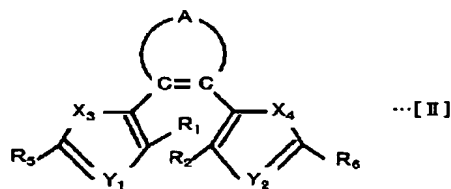
(上記式中、R<sub>3</sub>は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、又は置換されていてもよいシクロアルキル基、好ましくは水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を示し、R<sub>4</sub>は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいシクロアルキル基を示す。)

環D:X<sub>1</sub>、Y<sub>1</sub>及びこれらと結合する2つの炭素原子と共に形成された5員環又は6員環の芳香族環。環Dにはさらに、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環が縮合していてもよい。

環E:X<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>及びこれらと結合する2つの炭素原子と共に形成された5員環又は6員環の芳香族環。環Eにはさらに、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環が縮合していてもよい。

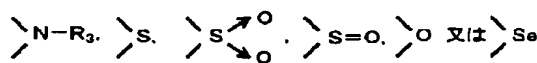
【0018】

【化2】



上記一般式中、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及び環Aは、一般式[I]における定義と同義である。X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は次の通りである。

X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>:各々、独立に、



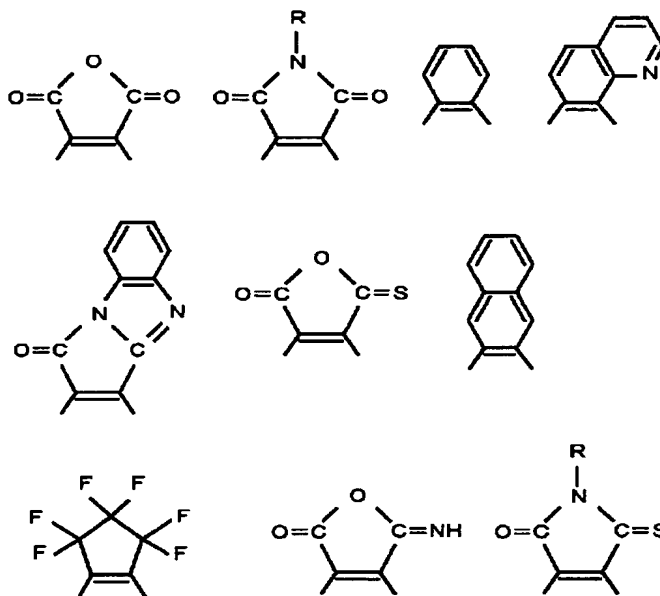
R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>:各々、独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基、置換されていてもよいシクロアルキル基を表すか、或いは、Y<sub>1</sub>又はY<sub>2</sub>が

$\text{C}-\text{R}_4$ である時、R<sub>4</sub>と結合して5員環又は6員環の芳香環を形成していてもよい。

【0019】前記一般式(I)，(II)において、環A  
の具体例としては次のようなものが挙げられる。

【0020】

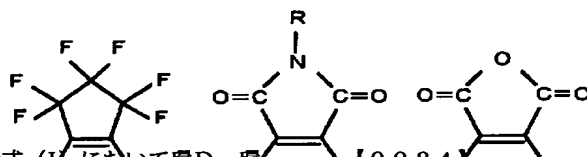
【化3】



【0021】これらのうち、環Aとしては、次のような  
ものが好ましい。

【0022】

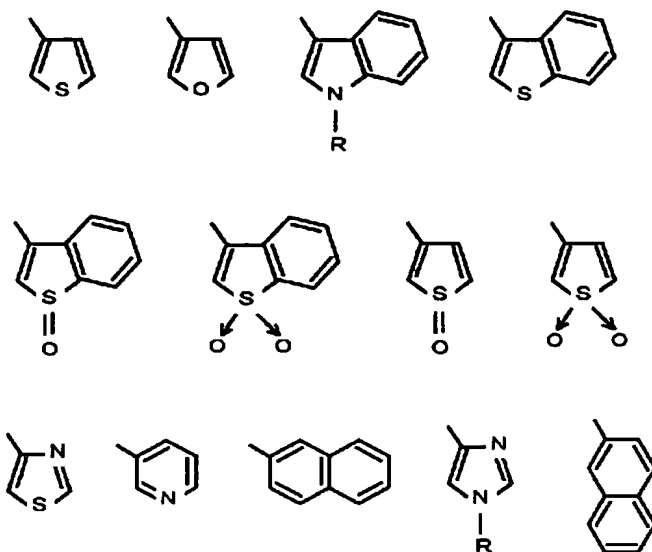
【化4】



【0023】また、前記一般式(I)において環D，環  
Eの具体例としては次のようなものが挙げられる。

【0024】

【化5】

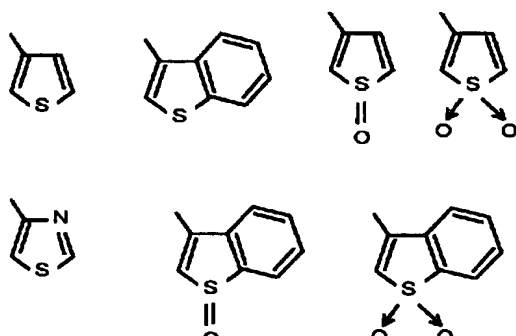


(Rは、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基などを表す。)

【0025】これらのうち、環D、環Eとしては、次のようなものが好ましい。

【0026】

【化6】



【0027】また、前記一般式 (I) 及び (II) における置換基  $R_3$ 、 $R_4$  がアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基の時に有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボ

キシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

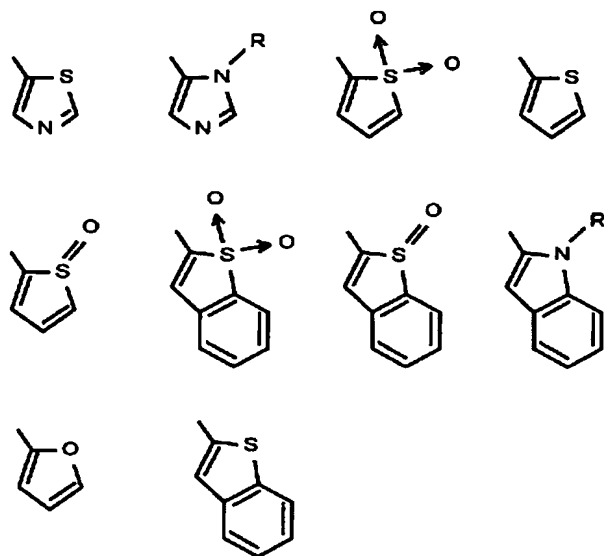
【0028】また、一般式 (I) における環D又は環Eが  $R_1$  ないし  $R_4$  以外に有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

【0029】環D又は環Eにさらに芳香族環が縮合している場合、この縮合環はアルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基などの置換基を有していてもよい。

【0030】前記一般式 (II) における、 $X_3$  及び  $Y_1$  を含む複素環、或いは  $X_4$  及び  $Y_2$  を含む複素環の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

【0031】

【化7】

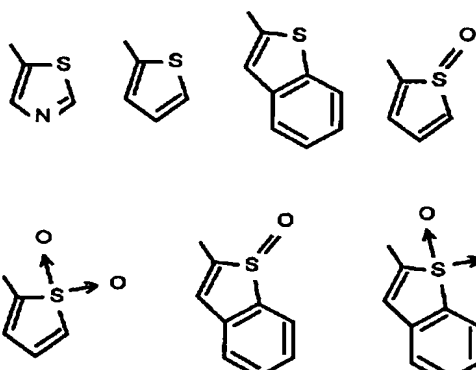


(上記例式中、複素環に縮合しているベンゼン環は、 $R_5$ 又は $R_6$ が、 $R_4$ と結合することにより形成された環である。  
Rは置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基等の置換基を表す。)

【0032】これらの複素環のうち、好ましいものは、次のようなものである。

【0033】

【化8】



【0034】一般式 (II) において、 $R_5$ 、 $R_6$ がアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はシクロアル

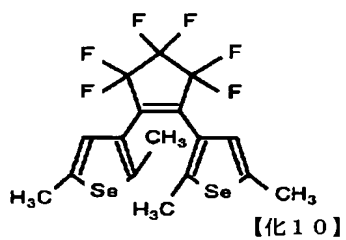
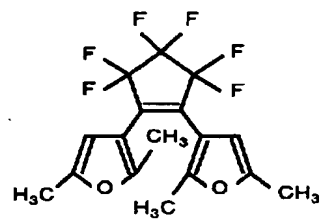
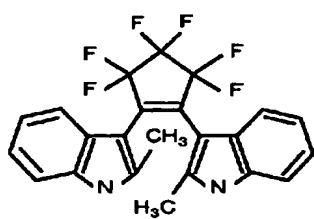
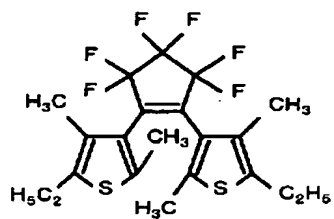
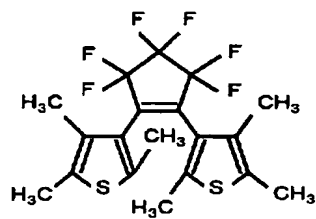
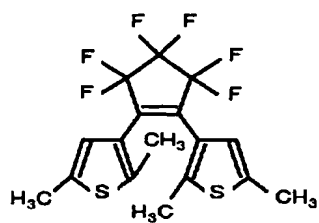
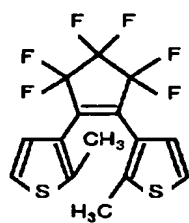
キル基である場合の置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

【0035】また、 $Y_1$ 、 $Y_2$ が置換基 $R_4$ を有する炭素原子の場合に、この置換基 $R_4$ と $R_5$ 、 $R_6$ が結合して5員環又は6員環の芳香環を形成する場合、該芳香族環は、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基などの置換基を有していてもよい。

【0036】一般式 (I) で表される化合物の具体例としては次のようなものが挙げられる。

【0037】

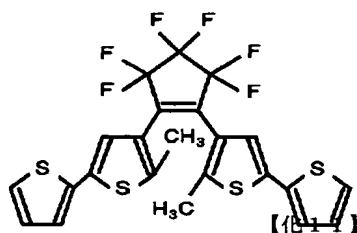
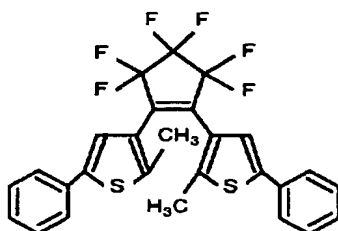
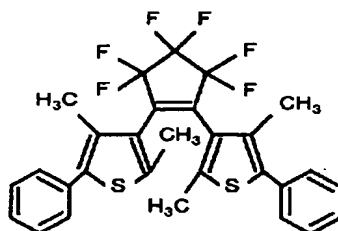
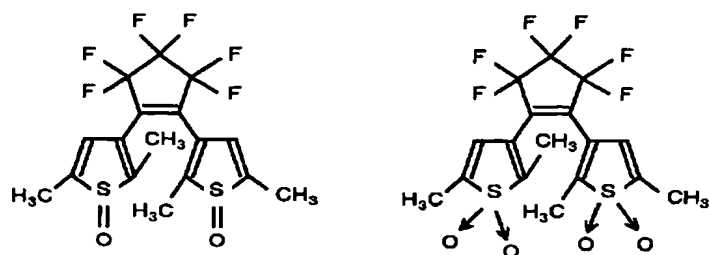
【化9】



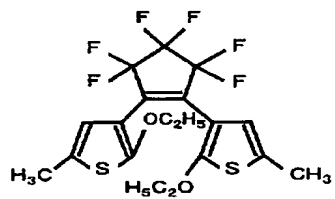
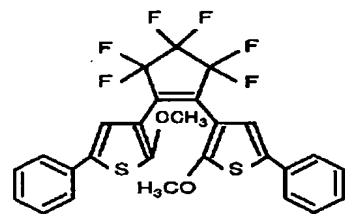
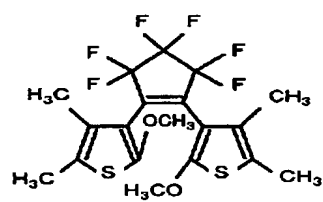
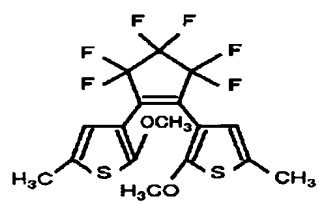
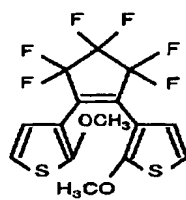
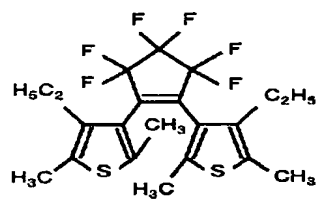
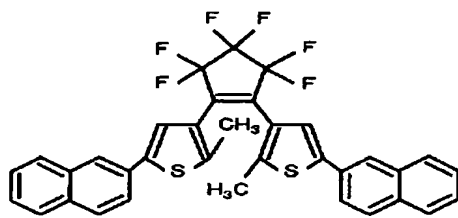
【0038】

【化10】



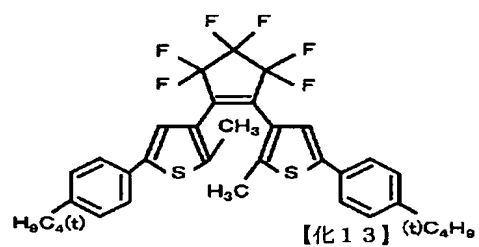
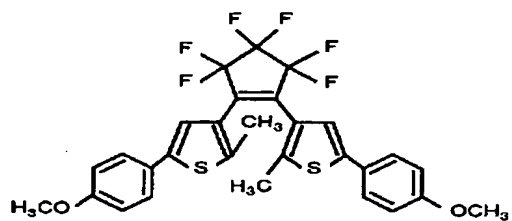
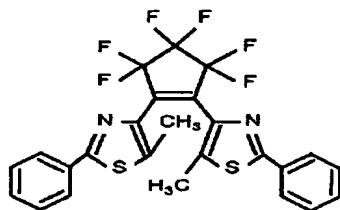
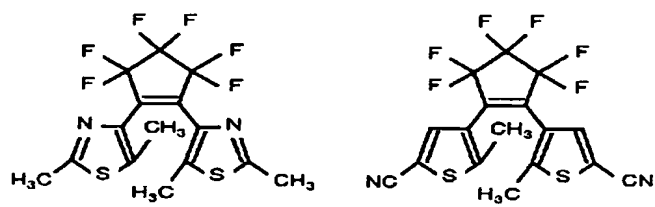


【0039】



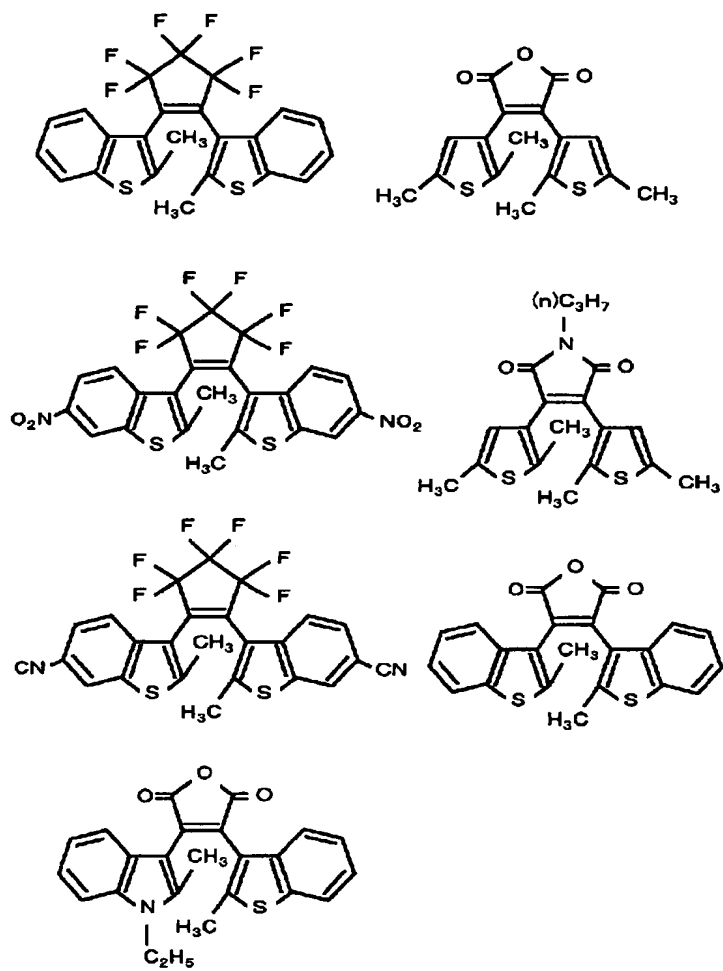
【0040】

【化12】



【 0 0 4 1 】

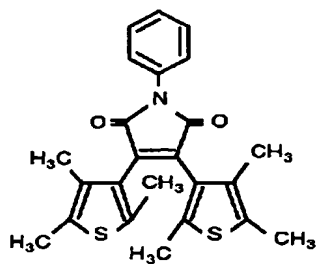
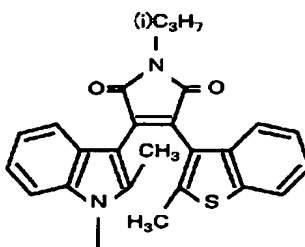
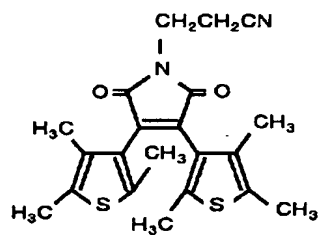
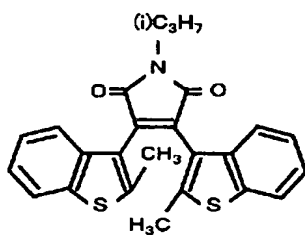
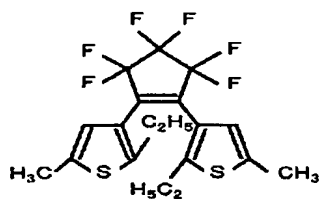
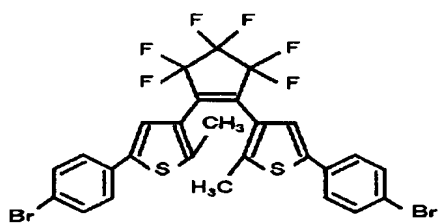
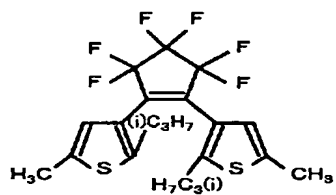
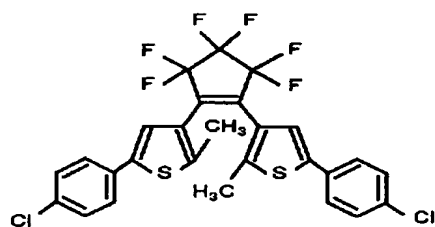
【化 1 3】 (b)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



【 0 0 4 2 】  
【 化 1 4 】

【0043】

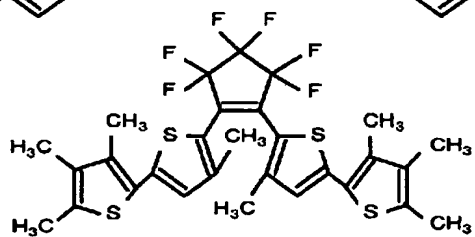
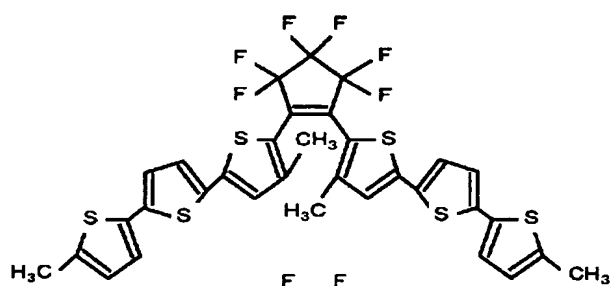
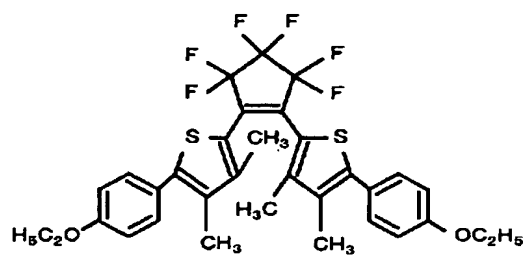
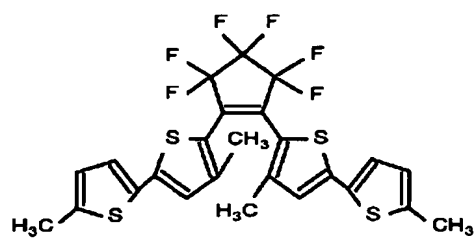
【化15】



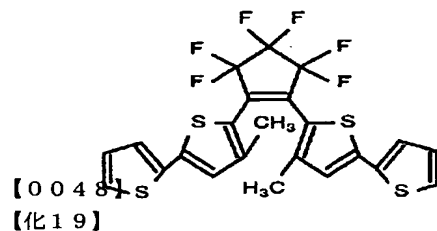
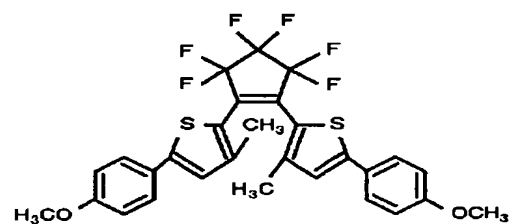
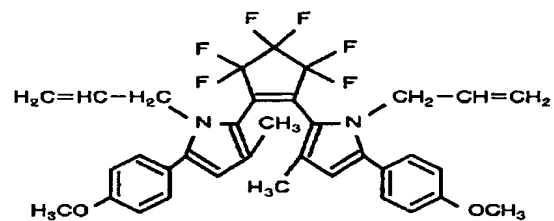
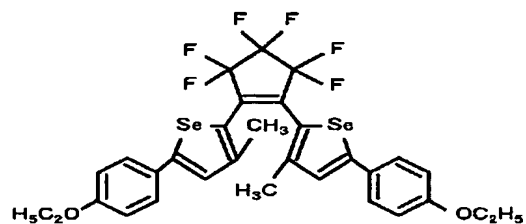
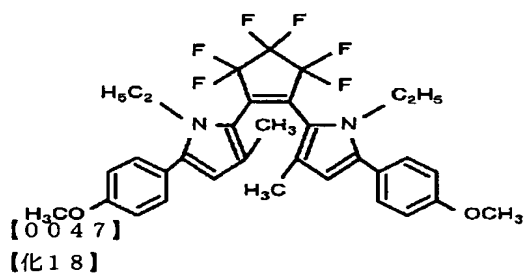
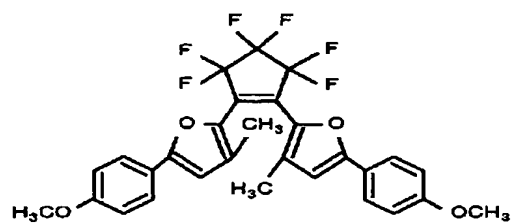
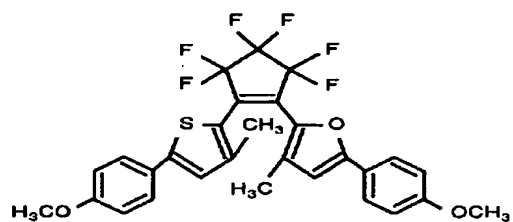
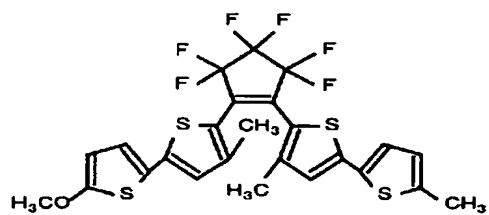
【0044】一般式 (II) で表される化合物の具体例としては次のようなものが挙げられる。

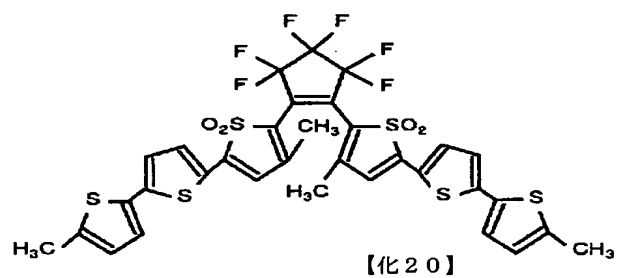
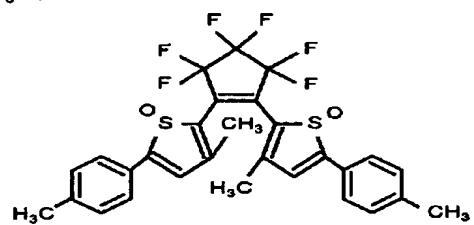
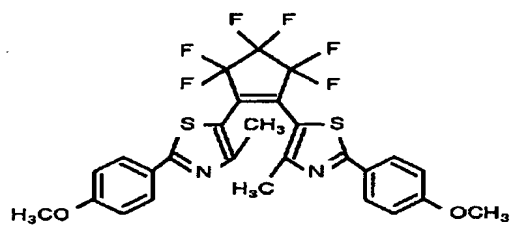
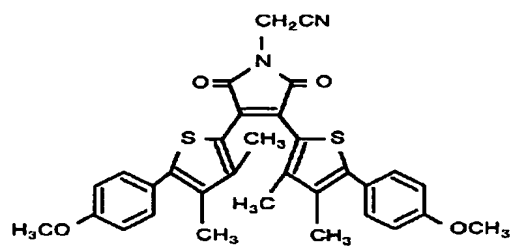
【0045】

【化16】



【 0 0 4 6 】  
【 化 1 7 】

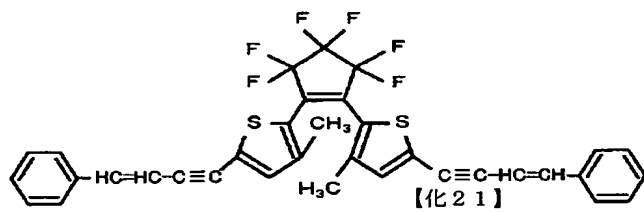
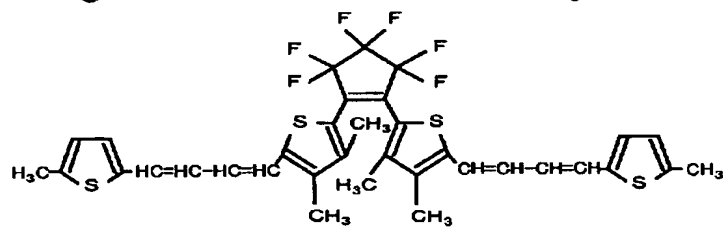
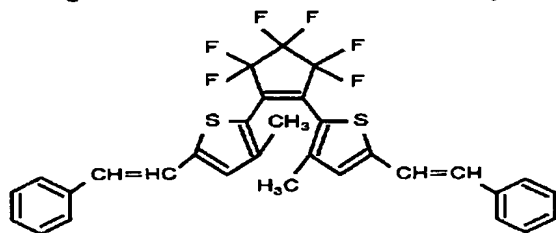
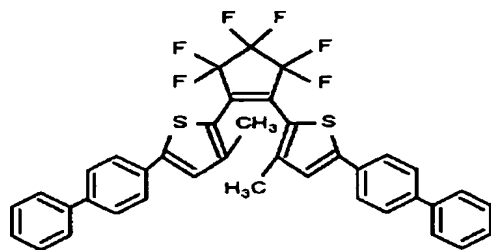




【0049】

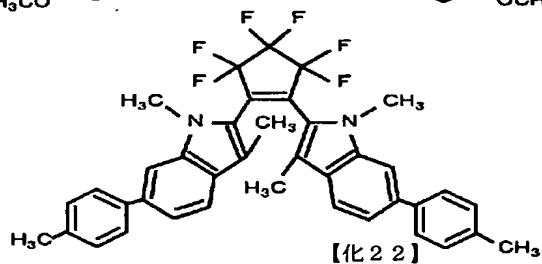
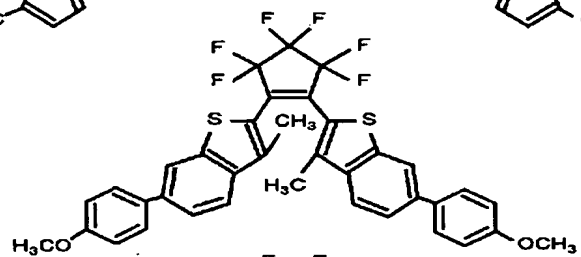
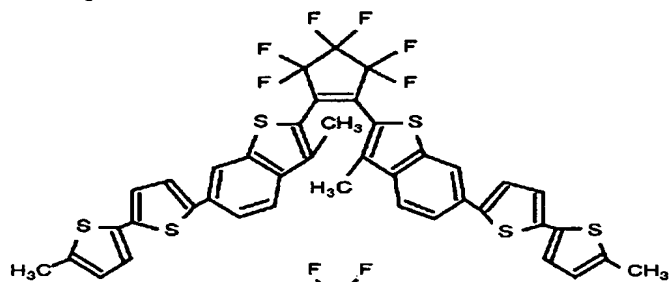
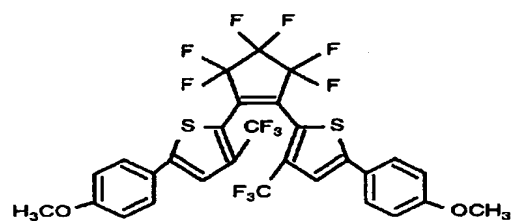
【化20】





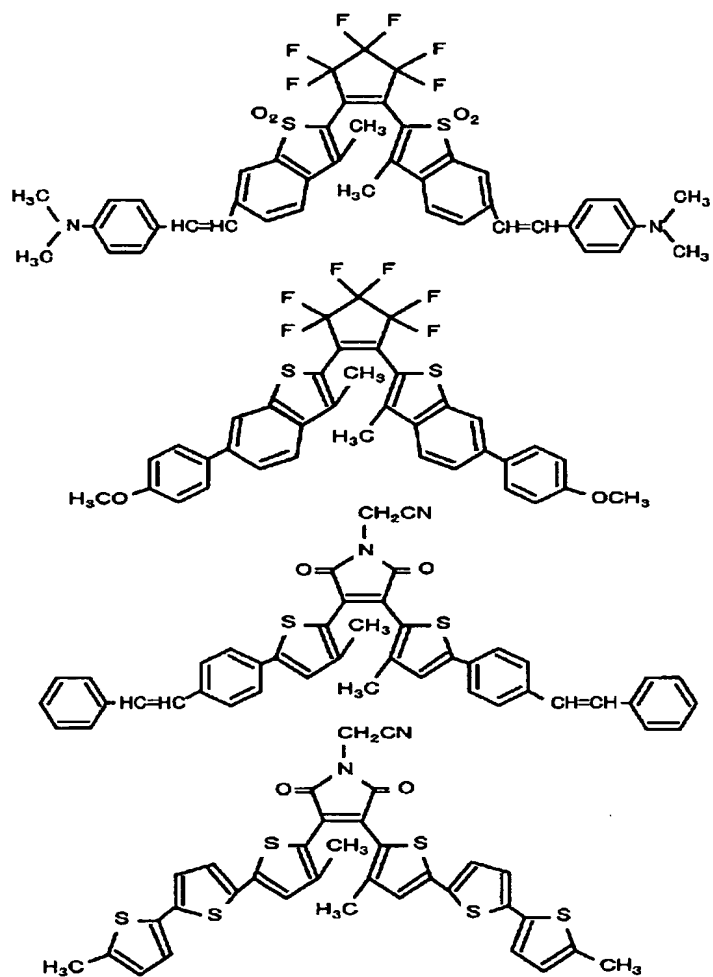
【0050】

【化21】



【 0 0 5 1 】

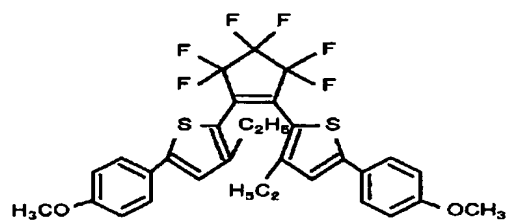
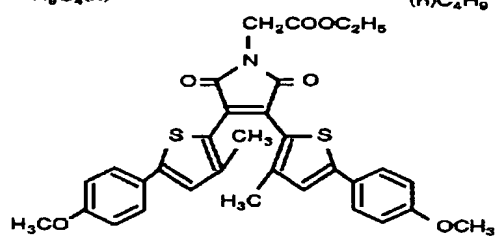
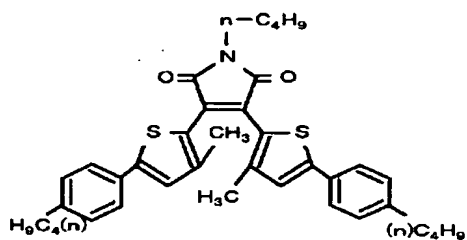
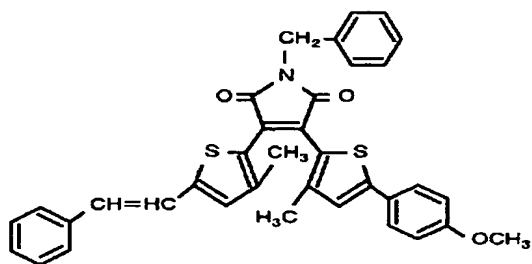
【 化 2 2 】

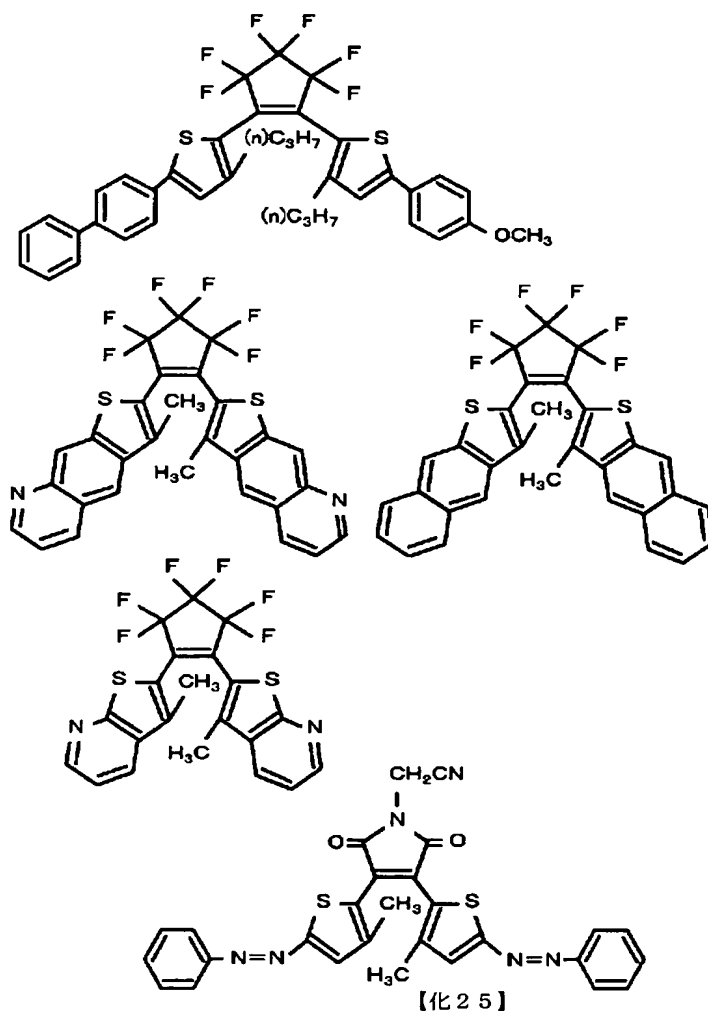


【0052】  
【化23】

【0053】

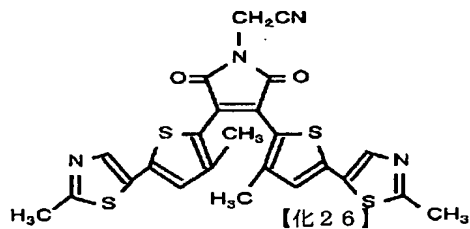
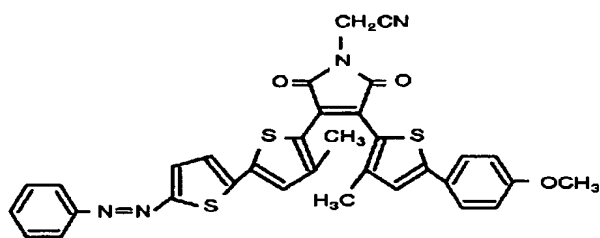
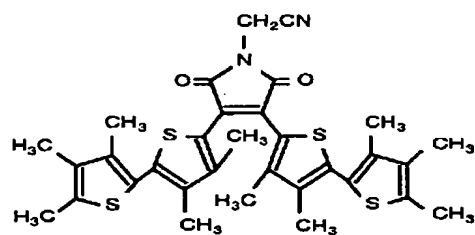
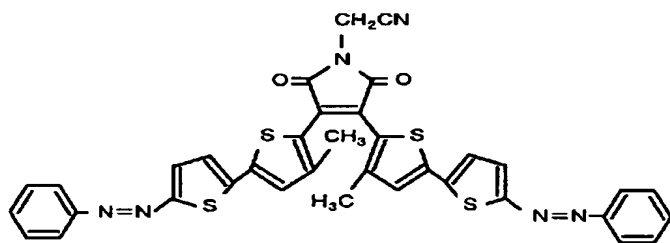
【化24】



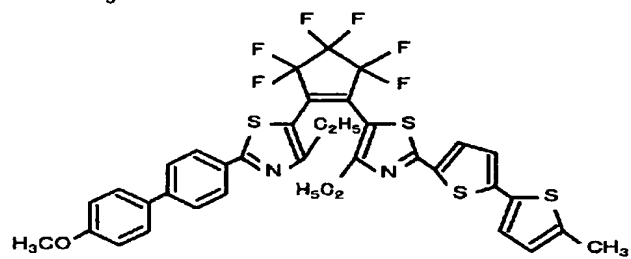
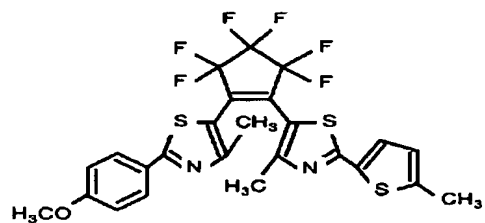
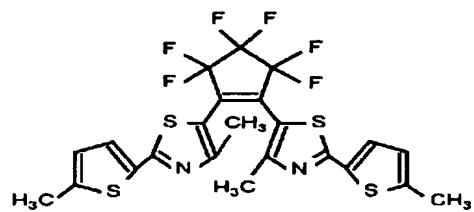
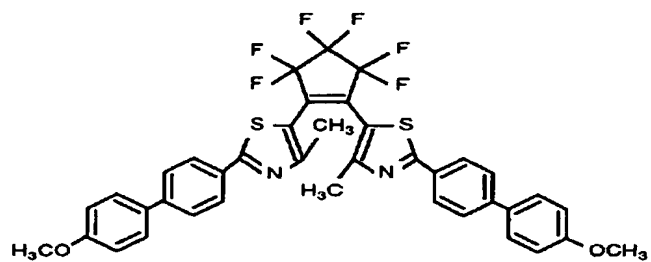


【0054】

【化25】

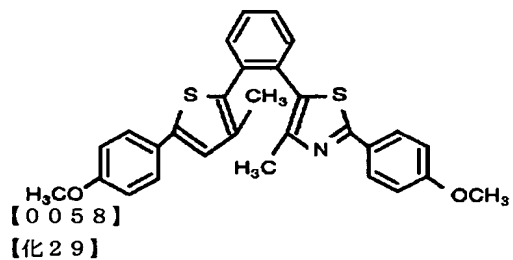
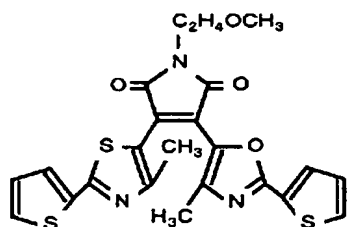
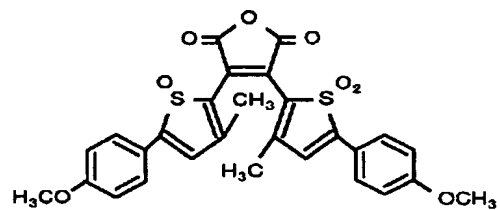
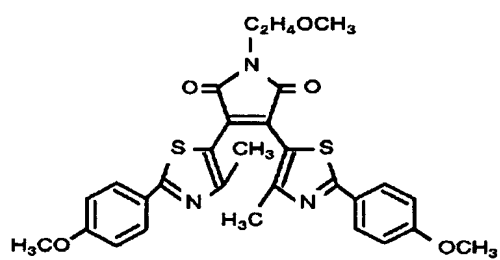
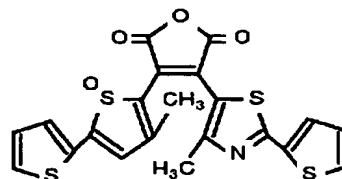
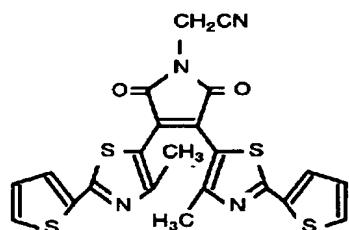
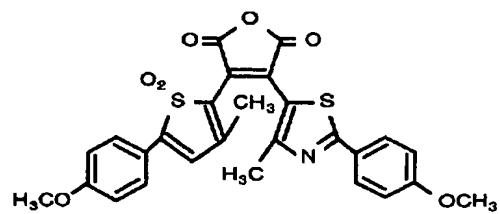
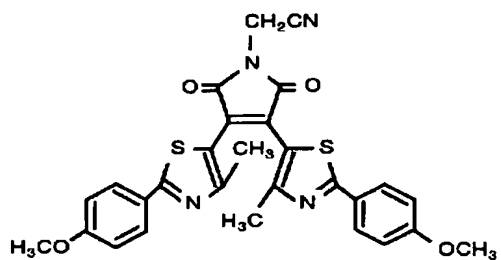


【 0 0 5 5 】



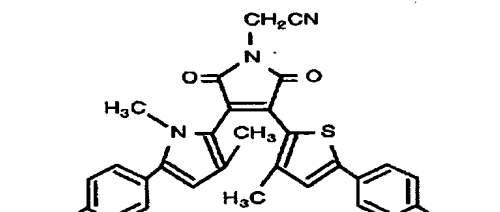
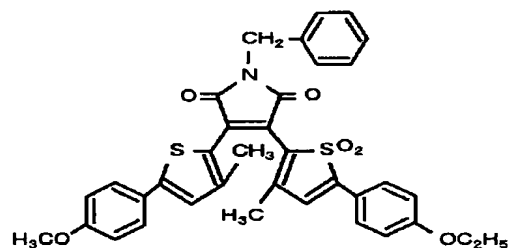
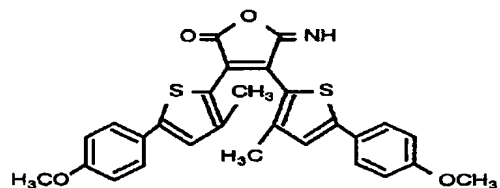
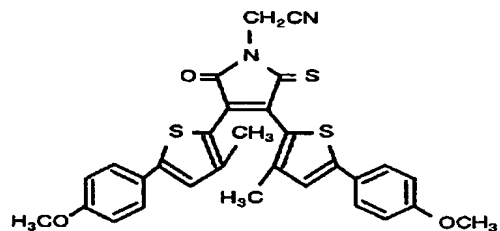
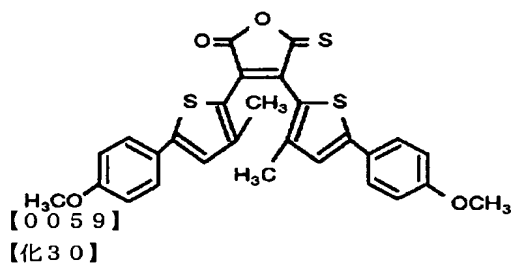
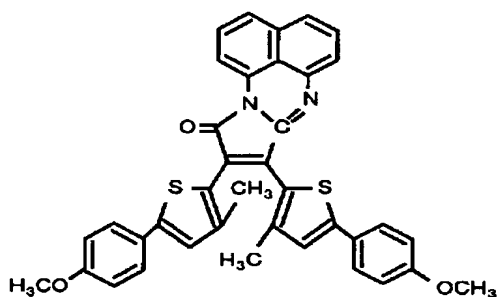
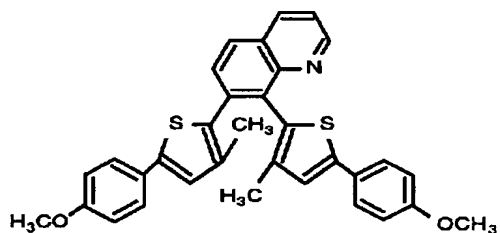
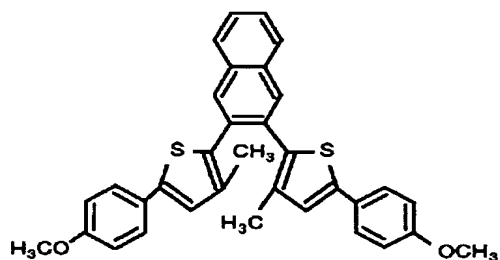
【0056】

【化27】



【0057】  
【化28】





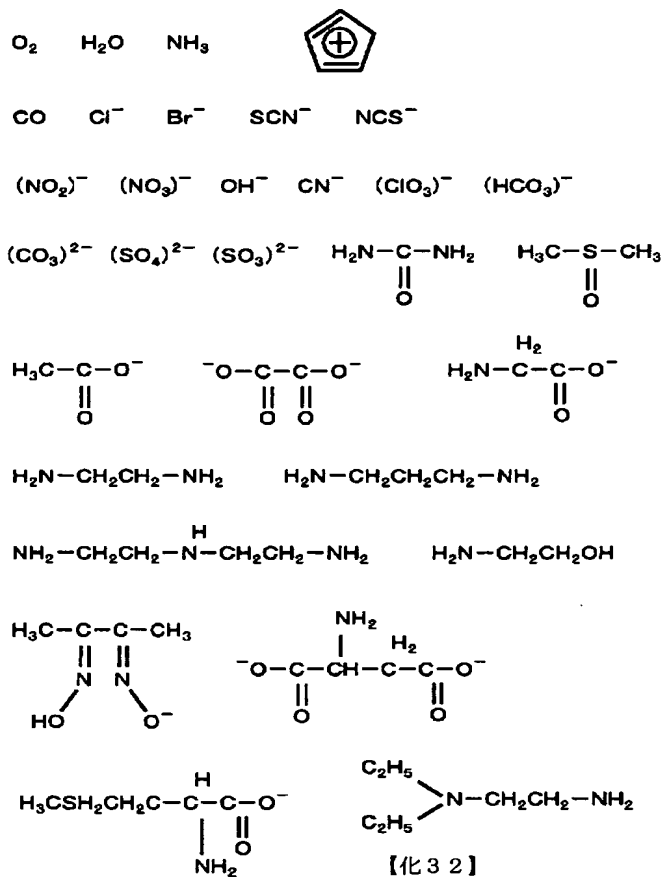
【0060】一方、本発明で用いる金属錯体は、1つ  
或いはそれ以上の金属原子を中心原子として、それにほ  
かの原子又は原子団すなわち配位子が結合して1つの原  
子集団を作っているものである。

【0061】金属錯体を構成する金属としては、Al, S  
c, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr,  
Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, B  
a, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,  
Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl,  
Pb, Bi, Po, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm,  
Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, M  
tが挙げられる。中でもCo、V、Mn、Fe、Ni、  
Mo、W、Ru、Rh、Ir、Reが好ましい。

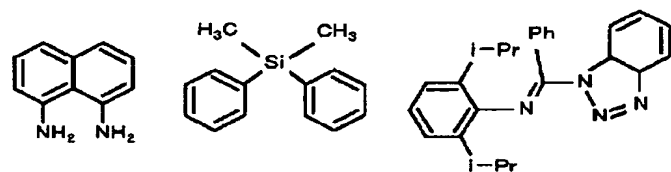
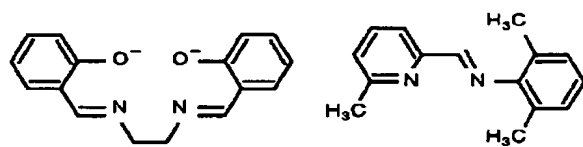
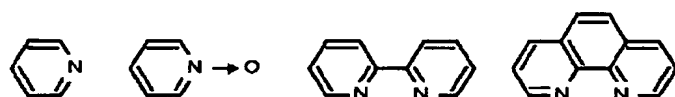
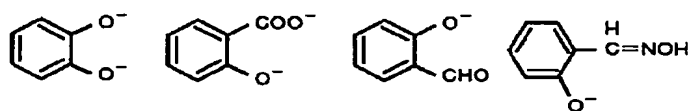
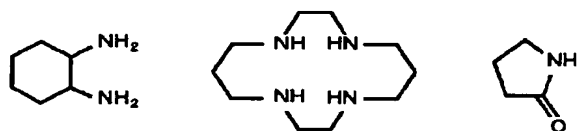
【0062】また、金属錯体の配位子としては、以下の  
ようなものが挙げられる。

【0063】

【化31】

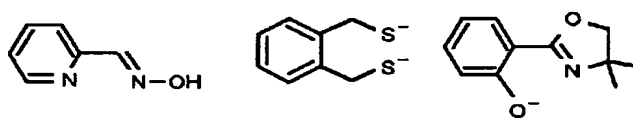
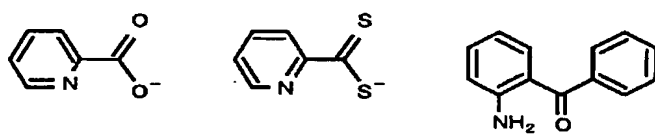
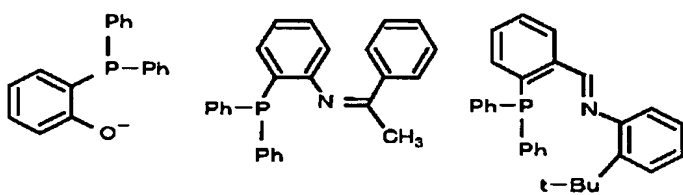
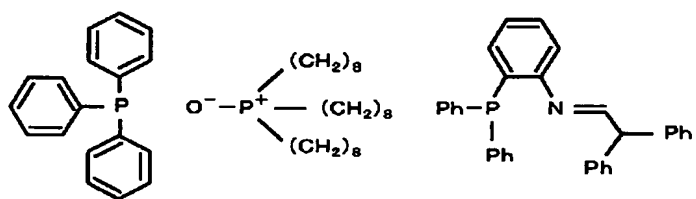


【 0 0 6 4 】



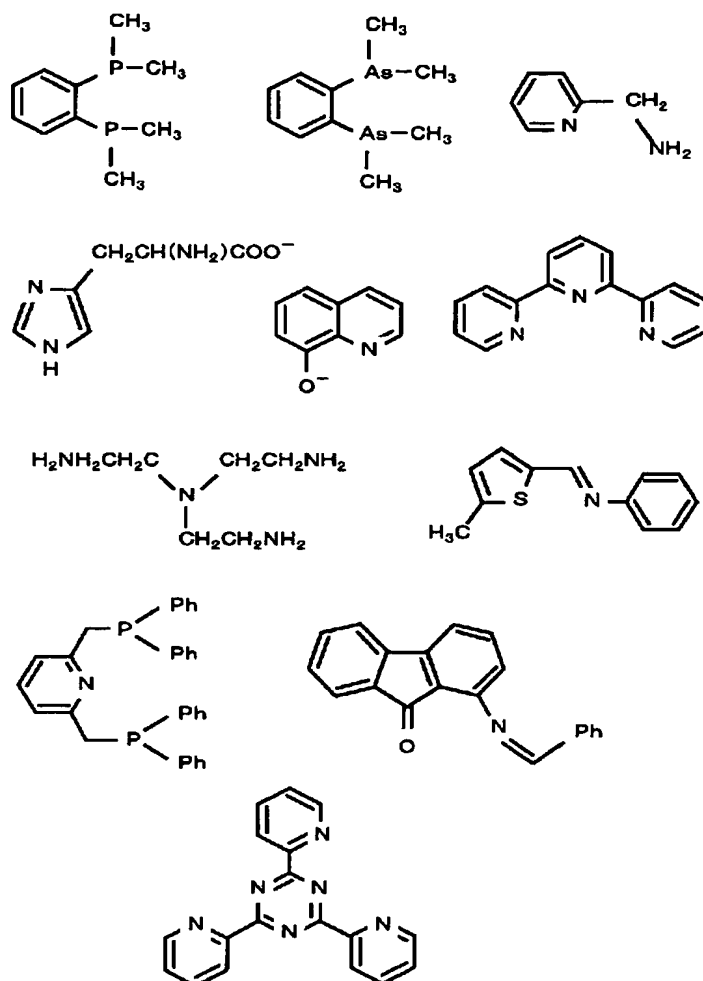
【 0 0 6 5 】

(i-Pr:イソプロピル基, Ph:フェニル基)



【 0 0 6 6 】

(t-Bu : ターシャリーブチル基) 【 化 3 4 】



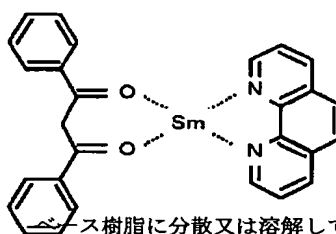
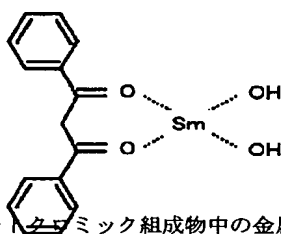
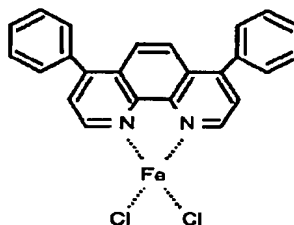
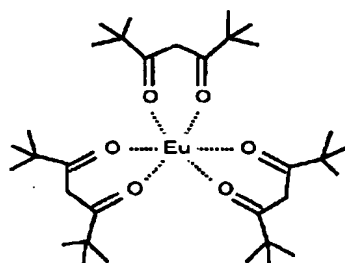
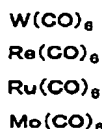
【0067】本発明では、金属錯体を構成する金属と配位子を、上記例示の中から適宜選択し、後述するように、これを含むフォトクロミック組成物の色が特定の色度座標で表されるものを使用することが好ましい。定性的には、金属錯体自体の色が比較的薄いものが好ましいが、感度向上作用が非常に大きなものであれば少量の配合で足りるため、金属錯体自体がある程度濃色であって

もかまわない。

【0068】本発明のフォトクロミック組成物に使用する金属錯体として、特に好ましくは以下の化合物が挙げられる。

【0069】

【化35】



【0070】本発明のフォトリソミック組成物中の金属錯体の含有量としては、フォトリソミック化合物に対して重量比で0.5～10倍、好ましくは1～10倍とする。この範囲よりも金属錯体が少ないと感度の向上は期待できず、この範囲を超えると、線量計などに使用する際、成膜、成形のために用いられるベース樹脂との相溶性に問題が生じる。

【0071】このような本発明のフォトリソミック組成物を、線量計などに使用する際、成膜、成形のために用いられるベース樹脂としてはフォトリソミック化合物が溶解するものであればよく、特に制限はないが、無色透明であるか、フォトリソミック化合物の異性化による色変化が見えやすいものが好ましい。このようなベース樹脂としては例えばポリスチレン、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリル酸メチル樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂などが挙げられる。

【0072】ベース樹脂へのフォトリソミック組成物の混合割合は、フォトリソミック組成物をベース樹脂に混合して得られる樹脂組成物中のフォトリソミック化合物の配合量が、樹脂組成物全体の0.5～30重量%となるような量であることが好ましい。フォトリソミック化合物がこの範囲よりも少ないと、フォトリソミック化合物濃度が低いために、カラー線量計の着色状態が薄くなり、視覚感度が悪くなると予想され、またこの範囲を超えるとベース樹脂との相溶性が悪くなると予想される。

【0073】少なくともフォトリソミック化合物と金属錯体を含む本発明のフォトリソミック組成物は、これを

ベース樹脂に分散又は溶解してなる樹脂組成物を、所望の形状に成膜、成形することにより、カラー線量計として利用できる。

【0074】具体的には、本発明によるフォトリソミック化合物、金属錯体及びベース樹脂を、トルエンなどの有機溶媒を用いて所望の粘度に調整し、キャスト法、スピンコート法など従来公知の技術を用いて成膜加工することにより成形することができる。また、フォトリソミック化合物及び金属錯体を、ベース樹脂に直接練り混んでもよい。有機溶媒としてはベース樹脂を溶解するものであればよく、かつジアリールエテン化合物等のフォトリソミック化合物を溶解するものがより好ましい。成膜、成形には必要に応じて分散剤、酸素トラップ剤、可塑剤などの各種添加剤を併用してもよい。

【0075】なお、このようにして形成される膜の膜厚は、過度に薄いと感度が不足し、過度に厚いと高コストとなることから、0.1～10mm程度であることが好ましい。

【0076】得られたカラー線量計を放射線暴露すると、線量に応じて色調が変化する。この色変化を吸収スペクトル或いは透過スペクトルを測定し、吸光度又は透過率のピーク変化を計測すれば放射線の線量を見積もることができる。

【0077】色変化の計測を阻害しないように、この樹脂組成物の放射線暴露前（薄色状態）の色度はできるだけ薄い方が好ましく、具体的には金属錯体やベース樹脂由来の着色ができるだけ少ない方が好ましい。

【0078】このような観点から、本発明のフォトクロミック組成物において用いる金属錯体は、この金属錯体を10重量%含有する厚さ1mmのポリスチレンフィルムを作製し、このフィルムについて、C光源の反射光のXYZ表色系における色度( $x_1$ ,  $y_1$ )を測定した場合に、図1に示す如く、 $0.2 < x_1 < 0.5$ の領域で下記①～③の3式で囲まれた領域内にあるような金属錯体を用いることが好ましい。

【0079】①:  $y = 1.3x^2 - 8.8x + 1.7$

②:  $x = 0.24$

③: XYZ表色系色度図におけるスペクトル軌跡

【0080】諸色度がこの範囲外である場合、放射線照射後フォトクロミック化合物が着色した際の色の判別が付きづらく、カラー線量計としての役割を果たさないと予想される。

【0081】なお、金属錯体の色度は以下の手順で測定する。C光源視野2度でのXYZ表色系での色度が $Y = 80.83$ ,  $x = 0.32$ ,  $y = 0.32$ である白色ポリエチレンテレフタレート(PET)を基板とし、その上にサンプルを置き、市販の反射スペクトル装置を用いて色度測定を行う。サンプルとしては、金属錯体を10重量%溶解(相溶)又は分散させた、厚さ1mmのポリスチレンフィルムを使用する。なおこのポリスチレンとしては、無色透明(波長280~780nmで吸収を持たない)のものを使用する。

【0082】

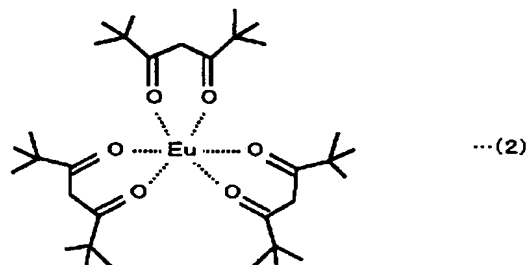
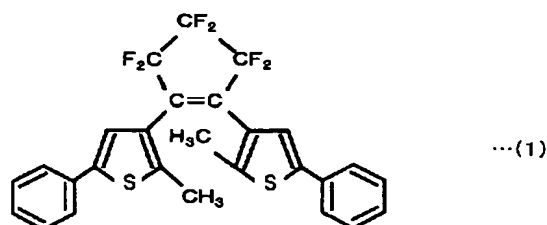
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明のその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0083】実施例1

下記構造式(1)で示されるフォトクロミックジアリールエテン2重量部と、下記構造式(2)で示される金属錯体10重量部と、ポリスチレン(A&M社製HF-77)82重量部とをトルエンに溶解し、テフロン(登録商標)加工された容器を用いてキャストした。これを真空乾燥することで膜厚1mmのフィルムを得た。

【0084】

【化36】



【0085】このフィルムに、 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線を1000Gy照射したときの吸収スペクトル変化を吸収スペクトル測定装置を用いて測定し、波長600nmにおける照射前後の吸光度の変化量を測定し、結果を表1に示した。

【0086】なお、前記構造式(2)で表される金属錯体10重量部、及び前記ポリスチレン90重量部を用いて、同様に形成された厚み1mmのフィルムにつき、XYZ表色系における反射光の色度測定を行った。結果を表1に示す。この色度の測定は、この金属錯体を10重量%含有するポリスチレンフィルムを、色度 $Y = 80.83$ ,  $x = 0.32$ ,  $y = 0.32$ の白色PETフィルム上に積層し、C光源を用いて視野角2度で、反射スペクトルを測定することにより行った。

【0087】実施例2~6

金属錯体を変更したこと以外は、実施例1と同様にフィルムを形成し、 $\gamma$ 線照射前の色度及び照射前後の吸光度変化を測定した。また、実施例1と同様に、金属錯体のみを含むポリスチレンフィルムを作製し、その色度を測定した。用いた金属錯体の構造式、金属錯体を含むポリスチレンフィルムの色度及び600nmにおける吸光度の変化量の測定結果を表1に示した。

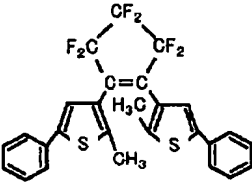
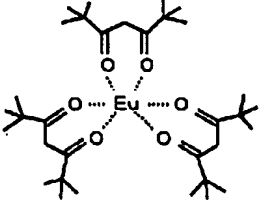
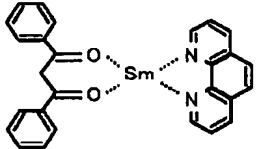
【0088】比較例1

金属錯体を加えずに作成したフィルムについて、実施例1と同様に測定を行い、結果を表1に示した。なお、表1には比較例1の600nmにおける吸収の変化量を1としたときの各実施例の相対値を併記した。

【0089】表1より、金属錯体を所定の割合で併用した本発明のフォトクロミック組成物によれば、放射線による感度が向上することが明らかである。

【0090】

【表1】

例	フォトクロミック化合物	金属錯体	金属錯体を含む ポリスチレンフィルムの、 C光源視野2度における XYZ表色系におけるX, Y	600nmにおける $^{60}\text{Co}$ γ線照射前 後の吸光度の 変化量 $\Delta n$	比較例1の $\Delta n$ の値を 1.0とした場 合の相対値
実施例			$x=0.31 \quad y=0.32$	0.33	1.5
			$x=0.33 \quad y=0.36$	0.50	2.3
		$\text{W}(\text{CO})_6$	$x=0.31 \quad y=0.31$	0.33	1.5
		$\text{Re}(\text{CO})_5$	$x=0.31 \quad y=0.31$	0.36	1.7
		$\text{Ru}(\text{CO})_5$	$x=0.31 \quad y=0.31$	0.27	1.3
		$\text{Mo}(\text{CO})_5$	$x=0.31 \quad y=0.31$	0.27	1.3
比較例		なし	$x=0.30 \quad y=0.31$	0.22	1.0

【0091】

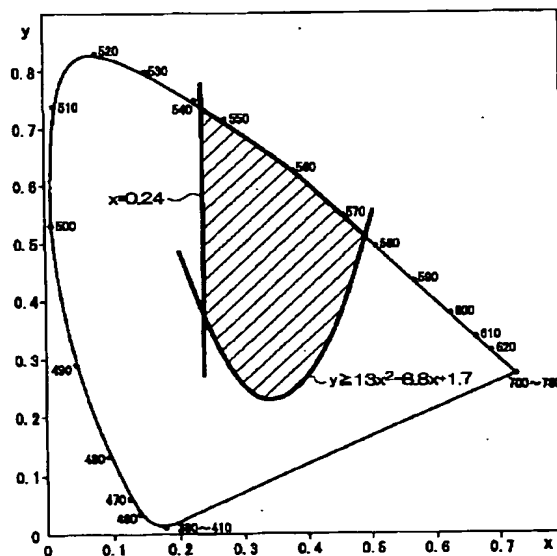
【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のフォトクロミック組成物によれば、金属錯体を所定の割合で併用することで、フォトクロミック化合物による色変化の視認性や成膜性を阻害することなく、放射線感度が有効に高められ、このようなフォトクロミック組成物を用いて、

放射線感度が高く、また視覚感度にも優れ、放射線線量を簡便かつ的確に評価できる線量計が安価に提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に好適なフォトクロミック組成物のXYZ表色系の色度領域を示す図である。

【図1】





フロントページの続き

(72)発明者 入江 せつ子  
大阪府堺市御池台35-22-6  
(72)発明者 田中 由紀  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 前田 修一  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
Fターム(参考) 2G088 BB09 BB19  
2H123 AA00 AA08 BB00 BB22